

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279535

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

X

(51)Int.Cl.

C08L 27/12

C08F259/08

C08K 5/13

C08K 5/14

(21)Application number : 04-079769

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1992

(72)Inventor : KASAHARA MICHIO  
IKEDA KOYO

## (54) VULCANIZABLE FLUOROELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition markedly improved in heat aging resistance and compression set at high temperatures by adding a specified phenolic antioxidant to a vulcanizable peroxide-vulcanizable fluoroelastomer composition.

CONSTITUTION: This composition comprises a peroxide-vulcanizable fluoroelastomer, an organic peroxide, a polyfunctional covulcanizer and a phenolic antioxidant containing 1-4 hydroxyphenyl groups each containing 1 or 2-butyl groups in the molecule. The fluoroelastomer may be one containing bromine or iodine at the molecular terminals or in the main chain and therefore being vulcanizable with an organic peroxide. An example of a process for effectively introducing iodine into the molecular terminals comprises using an iodine compound as a chain transfer agent. An example of a known process for introducing bromine or iodine into the main chain comprises using a crosslinking monomer containing bromine or iodine.

✓ need (0002) L 4

{03(a) is not only 1 part for the 4

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1](a) Fluorine-containing elastomer in which peroxide vulcanization is possible, (b) organic peroxide, (c) A fluorine-containing elastomer vulcanization constituent containing a phenolic antioxidant which contains four hydroxyphenyl groups with a polyfunctional co-cross-linking agent, 1, or two tert-butyl groups from 1 in one molecule.

[Claim 2](a) The fluorine-containing elastomer vulcanization constituent according to claim 1, wherein an ingredient is fluorine-containing elastomer containing bromine or iodine in which peroxide vulcanization is possible.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the new vulcanization constituent of fluorine-containing elastomer. If it says in more detail, this invention relates to the peroxide vulcanization fluorine-containing elastomer vulcanization constituent which improved heat-resistant aging nature and hot sealing nature, having outstanding tractive characteristics equivalent to publicly known peroxide vulcanization fluorine-containing elastomer vulcanizate, heat resistance, and chemical resistance conventionally.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fluorine-containing elastomer vulcanizate which vulcanizes by peroxide, Since it has the feature that chemical resistance is substantially superior to the fluorine-containing elastomer vulcanizate which vulcanizes with the polyol compound which is in use now, It is used for an O ring, a gasket, an oil seal, diaphragm, a hose, a roll, a web material, etc. which carry out direct contact to acid or a base especially in various kinds of industrial fields, for example, general instrument industry, a public nuisance relative department, a car, a marine vessel, an airplane, the hydraulic equipment, etc. However, the fluorine-containing elastomer which performs peroxide vulcanization, Since it has the essential fault that the point constructing a bridge is easy to be cut under a not less than 200 \*\* elevated temperature by oxygen, heat-resistant aging nature and hot compression set-proof nature are inferior to the fluorine-containing elastomer vulcanizate vulcanized with the polyol compound. Then, the environment which can be used was restricted and the frequent parts replacement was required.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has heat-resistant aging nature and hot compression set-proof nature in providing the peroxide vulcanization

fluorine-containing elastomer vulcanization constituent improved substantially, having outstanding tractive characteristics equivalent to publicly known peroxide vulcanization fluorine-containing elastomer vulcanizate, chemical resistance, etc. conventionally.

[0004]

[Means for Solving the Problem]As a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons find out that a vulcanization constituent which blends a specific phenolic antioxidant with a peroxide vulcanization fluorine-containing elastomer vulcanization constituent suits said purpose, and came to complete this invention based on this knowledge. Namely, fluorine-containing elastomer which this invention can (a) peroxide vulcanize, (b) Containing a phenolic antioxidant which contains four hydroxyphenyl groups with organic peroxide, (c) polyfunctional co-cross-linking agent, 1, or two tert-butyl groups from 1 in one molecule is related with a fluorine-containing elastomer vulcanization constituent which carries out the feature.

[0005]Fluorine-containing elastomer used as a (a) ingredient in a fluorine-containing elastomer vulcanization constituent of this invention, Fluorine-containing elastomer which comprises a tetrafluoroethylene unit by vinylidene fluoride unit, hexafluoro propene unit, and a case, Fluorine-containing elastomer which comprises a vinylidene fluoride unit, a perfluoro vinyl ether unit, and a tetrafluoroethylene unit, It is fluorine-containing elastomer, a fluoro FOSUAZEN elastomer, etc. which comprise a vinylidene fluoride unit by perfluoro vinyl ether, fluorine-containing elastomer which comprises a tetrafluoroethylene unit and a tetrafluoroethylene unit, propylene unit, and a case. Fluorine-containing elastomer may contain bromine or iodine in an end of polymer, or a main chain in order to enable organic peroxide bridge construction. As a method of introducing iodine to an end of polymer, a method (JP,63-41928,B, JP,60-221409,A) of using an iodine compound as a chain transfer agent is effective. It is known that introduction of bromine to a main chain and iodine will use a constructing bridge point monomer containing bromine and iodine.

[0006]As an example of fluorine-containing elastomer of this invention, A product made from an E eye E. I. du Pont de Nemours DE NIMOASU and company "Viton GF", "Viton VTR-5927", the "Viton GLT", the "Viton GFLT." A product made from the Minnesota Mining & Manufacturing company "flow rel FLS-2690", A product made from a MONTEJISON Espy ray "Tecnoflon P2", "Tecnoflon P40", "DAIERU G-801" by Daikin Industries, LTD., "DAIERU G-901", "DAIERU G-902", "DAIERU G-912", "DAIERU G-1001", "Aipe Lu F", "AFURASU 150" by Asahi Glass Co., Ltd., "AFURASU 200", "Myra Flon FR-6140" by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., "Myra Flon FR-6340", "Myra Flon FR-6150", "Myra Flon FR-6350", "Myra Flon FR-6360", etc. are mentioned.

[0007](b) Organic peroxide in which organic peroxide of an ingredient generates a peroxide radical under vulcanization conditions is used, For example, 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3, 5, and

5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, 2,2-bis(tert-butylperoxy)octane, An n-butyl 4,4-screw (tert-butylperoxy) is disclosed and RATO, 2,2-bis(tert-butylperoxy)butane, 2,5-dimethylhexane 2,5-dihydroxy peroxide, Di-tert-butyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, alpha, and alpha'-bis(tert-butylperoxy m-isopropyl)benzene, 2,5-dimethyl-2,5-JI (tert-butylperoxy) hexane, The 2,5-dimethyl- 2,5-JI (tert-butylperoxy) hexyne- 3, benzoyl peroxide, tert-butylperoxy benzene, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane, tert-butylperoxy maleic acid, tert-butyl-oxyisopropyl carbonate, etc. mention, and it is \*\*\*\*. A blending ratio of an organic peroxide ingredient in a fluorine-containing elastomer vulcanization constituent of this invention is usually 0.1 - 3 weight section preferably 0.05 to 5 weight section to (a) ingredient 100 weight section.

[0008]A polyfunctional co-cross-linking agent of an ingredient, for example (c) Triaryl cyanurate, TORIMETARIRU isocyanurate, triallyl isocyanurate, triacrylformal, Triallyl trimellitate, N,N'-m-phenylene bis maleimide, diallyl phthalate, tetraallyl terephthalamide, tris (diaryl amine)-s-triazine, a phosphorous acid triaryl, N,N-diarylacrylamide, etc. are mentioned. A blending ratio of a polyfunctional co-cross-linking agent in a fluorine-containing elastomer vulcanization constituent of this invention is usually 0.2 - 6 weight section preferably 0.1 to 10 weight section to (a) ingredient 100 weight section.

[0009](d) An ingredient is a phenolic antioxidant which contains four hydroxyphenyl groups with 1 or two tert-butyl groups from 1 in one molecule, For example, tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 1,3,5-trimethyl 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, pentaerythritol tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Triethylene glycol screw [3-(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 1,6-hexane \*\*\*\*\*-\*\*\*\* [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] N,N-hexane methylenebis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydronalium thinner MAMIDO), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate diethyl ester, bis(3,5-di-tert-butyl-ethyl 4-hydroxybenzylphosphonate)calcium, a N,N-screw [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] Hydrazine, a 2,2-thio-diethylenescrew [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 2,4-bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine, Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate etc. are mentioned, and especially a desirable thing is tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate. Two or more sorts may be combined for these. A blending ratio of the (d) ingredient in a fluorine-containing elastomer vulcanization constituent of this invention is usually 0.2 - 5.0 weight section preferably 0.1 to 10 weight section to (a) ingredient 100 weight section. The (d) ingredient of this invention is in this range in order for tensile strength of vulcanizate to fall substantially, if improvement in heat-resistant sufficient in less than 0.1 weight section is not obtained but ten weight sections are exceeded.

[0010]In a fluorine-containing elastomer vulcanization constituent of this invention furthermore, If needed Other ingredients, for example, carbon black, the Austin black, Graphite, silica, clay,

diatomite, talc, wollastonite, Calcium carbonate, a calcium silicate, calcium fluoride, barium sulfate, Sulfone compounds, phosphoric ester, fatty amine, higher-fatty-acid ester, Fatty acid calcium, fatty acid AMAIDO, low molecular weight polyethylene, silicone oil, silicone grease, stearic acid, and calcium stearate -- and, [ stearic acid mug ] Can blend bulking agents, such as aluminum stearate, zinc stearate, a titanium white, and red ocher, processing aid, a plasticizer, colorant, etc., and as an acid-accepting agent, For example, lead oxide, the second lead of phosphorous acid, magnesium oxide, a zinc oxide, a calcium oxide, calcium hydroxide, a hydrotalcite compound, etc. may be blended. moreover -- if it is a range which does not deviate from main point of this invention -- a conventionally publicly known vulcanizing agent and a rubber accelerator -- one sort -- or two sorts may be blended.

[0011] Thus, a method of putting into a mold, pressurizing, vulcanizing primarily and subsequently vulcanizing secondarily, for example after kneading, as a vulcanization method of an obtained fluorine-containing elastomer vulcanization constituent, with an open sand mold kneading roll or direct vent type kneading rolls (a Banbury mixer, a pressure type kneader, etc.) is mentioned. Generally, as conditions for secondary vulcanization of the range of the pressure 20 - 150 kg/m<sup>2</sup>, temperature of 120-250 \*\* and the range of time 0 to 48 hours are adopted as conditions for primary vulcanization for temperature of 120-200 \*\*, the time 1 - 180 minutes. How to vulcanize as other vulcanization means, after carrying out preforming, such as ejection or extrusion, Or ketone, such as methyl ethyl ketone and acetone, ethyl ether, A solution or dispersion liquid through one sort or two sorts or more, such as ether, such as a tetrahydrofuran, can be adjusted, and a method of covering and vulcanizing a surface top of paper, textiles, a film, a sheet, a board, a tube, a pipe, a tank, a large sized container, and other mold goods now, etc. can also be used.

[0012]

[Example] Next, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited at all by these examples. The physical properties of the fluorine-containing elastomer vulcanization constituent were searched for by the method shown below.

(1) The hardness [JIS-A] of vulcanizate, 100% tensile stress Tensile strength and elongation were measured according to JIS-K6301.

[0013] (2) Compression set used P-24 of the O ring for dynamic usage specified to JIS-B2401, and measured it according to ASTM-D1414 on the conditions of 200 \*\* x 70 hours.

(3) The hot wind heat aging test was measured on the conditions of temperature. [ of 230 \*\* ] x 168 hours according to JIS-K6301.

[0014]

[Example 1] A vinylidene fluoride unit / hexafluoro propene unit / tetrafluoroethylene unit is comprised, The fluorine contents containing the iodine which can serve as a point constructing a bridge twist 68% of the weight of "Myra Flon FR-6350" 100 weight section around an open

sand mold kneading roll, and scour "Sir Max N-990" 20 by CANCARB weight section, and "KYOWAMAGU 30" 3 by Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. weight section. Next, triallyl isocyanurate "TAIC" 4 by Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. weight section, After scouring organic peroxide "par hexa 25B-40" by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. 3.75 weight section, tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate 1.0 weight section is scoured, and it was neglected overnight and made to ripe as it is.

[0015] Then, after performing re-kneading, it put into the metallic mold, and the press cure was fabricated at the temperature of 160 °C to the deed sheet and the O ring for 10 minutes. Subsequently, it took out from the metallic mold, it heated within the air circulation type furnace with a temperature of 180 °C for 4 hours, secondary vulcanization was completed, and various examinations were done. Thus, the normal-state physical properties of the obtained vulcanization molding thing, compression set, and a hot wind heat aging test are shown in Table 1.

[0016]

[Example 2] Various examinations were done like Example 1 except making tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate 1.0 weight section into 2.0 weight sections. A result is shown in Table 1.

[0017]

[Example 3] Various examinations were done like Example 1 except making tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate 1.0 weight section into 3.0 weight sections. A result is shown in Table 1.

[0018]

[Example 4] Various examinations were done like Example 1 except making tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate 1.0 weight section into 5.0 weight sections. A result is shown in Table 1.

[0019]

[Comparative example 1] Various examinations were done like Example 1 except not using tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate 1.0 weight section. A result is shown in Table 1.

[0020]

[Example 5] Tris. 3. It is made to be the same as that of Example 1 except using 1,3,5-trimethyl 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene 2.0 weight section instead of 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl isocyanurate 1.0 weight section. Various examinations were done. A result is shown in Table 2.

[0021]

[Example 6] It is pentaerythrityl tetrakis instead of tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate 1.0 weight section. [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Various

examinations were done like Example 1 except using 2.0 weight sections. A result is shown in Table 2.

[0022]The example which blended the phenolic antioxidant of this invention with fluorine-containing elastomer in which peroxide vulcanization is possible has a change in physical properties smaller than the comparative example which does not use a phenolic antioxidant in a hot wind heat aging test, and hot compression set-proof nature is improved substantially. It is in \*\* that constructing bridge point cutting by oxygen is difficult to take place.

[0023]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
<u>常態物性</u>					
100%引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	37	39	41	41	45
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	237	238	223	218	240
伸び (%)	365	375	350	360	355
硬さ [JIS-A] (pts)	69	71	73	73	70
<u>熱風加熱老化試験</u>					
230°C×168時間					
100%引張応力変化率 (%)	-6	-3	-8	+3	-22
引張強さ変化率 (%)	-39	-35	-28	-23	-53
伸び変化率 (%)	+13	+13	+10	+11	+20
硬さ変化 [JIS-A] (pts)	+2	+1	0	-1	+3
<u>圧縮永久ひずみ</u>					
200°C×70時間 (%)	30	30	30	29	39

[0024]

[Table 2]



	実施例 5	実施例 6
<u>常態物性</u>		
100%引張応力 (kgf / c m <sup>2</sup> )	36	31
引張強さ (kgf / c m <sup>2</sup> )	223	218
伸び (%)	415	450
硬さ [JIS-A] (pts)	72	72
<u>熱風加熱老化試験</u>		
230°C × 168時間		
100%引張応力変化率 (%)	0	+13
引張強さ変化率 (%)	-29	-34
伸び変化率 (%)	+9	-5
硬さ変化 [JIS-A] (pts)	-1	+3
<u>圧縮永久ひずみ</u>		
200°C × 70時間 (%)	31	32

[0025]

[Effect of the Invention] The heat-resistant aging nature which was a fault of the fluorine-containing elastomer vulcanization constituent which the fluorine-containing elastomer vulcanization constituent in which peroxide vulcanization of this invention is possible can peroxide vulcanize [publicly known] conventionally, and a hot seal characteristic are improved substantially. Therefore, since it will become possible to hold sealing nature over a long period of time if it is used as seal parts, such as an O ring, a life cycle becomes long substantially and industrial value is very high.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-279535

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L G L	9166-4 J		
C 0 8 F 259/08	M Q J	7142-4 J		
C 0 8 K 5/13	K J J	7242-4 J		
5/14	K J J	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-79769	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月1日	(72) 発明者	笠原 道生 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内
		(72) 発明者	池田 幸洋 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー加硫組成物

(57) 【要約】

【構成】 (a) パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー、(b) 有機過酸化物、(c) 多官能性共架橋剤、(d) 1又は2個のtert-ブチル基を持つヒドロキシフェニル基を1分子中に1から4個含むフェノール系酸化防止剤、を含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物。

【効果】 従来のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー加硫組成物の欠点であった耐熱老化性と高温におけるシール特性が大幅に改良され、Oリング等のシール部品として、長期間にわたってシール性を保持することができるので、製品寿命が大幅に長くなり工業的価値は極めて高い。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー、(b) 有機過酸化物、(c) 多官能性共架橋剤、(d) 1又は2個のtert-ブチル基を持つヒドロキシフェニル基を1分子中に1から4個含むフェノール系酸化防止剤、を含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物。

【請求項2】 (a) 成分が臭素又はヨウ素を含有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーである

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は含フッ素エラストマーの新規な加硫組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は従来公知のパーオキサイド加硫含フッ素エラストマー加硫物と同等の優れた引張特性、耐熱性、耐薬品性を有しながら耐熱老化性と高温におけるシール性を改良したパーオキサイド加硫含フッ素エラストマー加硫組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】パーオキサイドで加硫を行う含フッ素エラストマー加硫物は、現在主流となっているポリオール化合物で加硫を行う含フッ素エラストマー加硫物より耐薬品性が大幅に優れているという長を有するため、各種の工業分野、例えば一般機械工業、公害関連部門、自動車、船舶、航空機、油圧機器などにおいて、特に、酸や塩基と直接接するようなOリング、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、ホース、ロール、シート材などに用いられている。しかしながら、パーオキサイド加硫を行う含フッ素エラストマーは、200℃以上の高温下で酸によって架橋点が切断されやすいという本質的な欠点を持つため、ポリオール化合物で加硫した含フッ素エラストマー加硫物より耐熱老化性と高温における耐圧縮永久ひずみ性が劣る。そこで、使用できる環境が制限されていたり、頻繁な部品交換が必要であったりした。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来公知のパーオキサイド加硫含フッ素エラストマー加硫物と同等の優れた引張特性、耐薬品性などを有しながら耐熱老化性と高温における耐圧縮永久ひずみ性が大幅に改良されたパーオキサイド加硫含フッ素エラストマー加硫組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、パーオキサイド加硫含フッ素エラストマー加硫組成物に特定のフェノール系酸化防止剤を配合して成る加硫組成物が前記目的に適合することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわ

2

ち、本発明は、(a) パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー、(b) 有機過酸化物、(c) 多官能性共架橋剤、(d) 1又は2個のtert-ブチル基を持つヒドロキシフェニル基を1分子中に1から4個含むフェノール系酸化防止剤、を含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物に関する。

【0005】本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物において(a)成分として用いる含フッ素エラストマーは、フッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロペン単位及び場合によりテトラフルオロエチレン単位から成る含フッ素エラストマー、フッ化ビニリデン単位とパーフルオロビニルエーテル単位とテトラフルオロエチレン単位から成る含フッ素エラストマー、パーフルオロビニルエーテルとテトラフルオロエチレン単位から成る含フッ素エラストマー、テトラフルオロエチレン単位とプロピレン単位及び場合によりフッ化ビニリデン単位から成る含フッ素エラストマー、フルオロフォスフェンエラストマーなどである。さらに、含フッ素エラストマーは有機過酸化物架橋を可能にするためポリマーの末端、若しくは主鎖に臭素又はヨウ素を含有しても良い。ポリマーの末端へヨウ素を導入する方法としては、連鎖移動剤としてヨウ素化合物を用いる方法(特公昭63-41928号公報、特開昭60-221409号公報)が有効である。また、主鎖への臭素、ヨウ素の導入は臭素やヨウ素を含む架橋点モノマーを用いることが知られている。

【0006】本発明の含フッ素エラストマーの具体例としては、イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー製「バイトンGF」、「バイトンVTR-5927」、「バイトンGLT」、「バイトンGFLT」、ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング・カンパニー製「フローレルFLS-2690」、モンテデソン・エス・ビー・エイ製「テクノフロンP2」、「テクノフロンP40」、ダイキン工業株式会社製「ダイエルG-801」、「ダイエルG-901」、「ダイエルG-902」、「ダイエルG-912」、「ダイエルG-1001」、「アイベルF」、旭硝子株式会社製「アプラス150」、「アプラス200」、旭化成工業株式会社製「ミラフロンFR-6140」、「ミラフロンFR-6340」、「ミラフロンFR-6150」、「ミラフロンFR-6350」、「ミラフロンFR-6360」などが挙げられる。

【0007】(b)成分の有機過酸化物は、加硫条件下でパーオキサイドラジカルを発生する有機過酸化物が用いられ、例えば1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)パレラート、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 5-ジメチルヘキサン-2,

3

5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げらる。本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物における有機過酸化成分の配合割合は、通常(a)成分100重量部に対して、0.05~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。

【0008】(c)成分の多官能性共架橋剤は、例えばトリアリルシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタールアミド、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜燐酸トリアリル、N,N'-ジアリルアクリルアミドなどが挙げられる。本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物における多官能性共架橋剤の配合割合は、通常(a)成分100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~6重量部である。

【0009】(d)成分は、1又は2個のtert-ブチル基を持つヒドロキシフェニル基を1分子中に1から4個含むフェノール系酸化防止剤であり、例えばトリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマミド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ

4

-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどが挙げられ、特に好ましいものはトリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートである。さらに、これらを2種以上を組み合わせても良い。本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物における(d)成分の配合割合は、通常(a)成分100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5.0重量部である。本発明の(d)成分がこの範囲にあるのは、0.1重量部未満では十分な耐熱性向上が得られず、10重量部を超えると加硫物の引張強さが大幅に低下するためである。

【0010】さらに本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物においては、必要に応じ、他の成分、例えばカーボンブラック、オースチンブラック、グラファイト、シリカ、クレイ、ケイソウ土、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、フッ化カルシウム、硫酸バリウム、スルホン化合物、燐酸エステル、脂肪アミン、高級脂肪酸エステル、脂肪酸カルシウム、脂肪酸アミド、低分子量ポリエチレン、シリコーンオイル、シリコーングリース、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、チタンホワイト、ベンガラなどの充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤等を配合することができるし、受酸剤として、例えば酸化鉛、亜燐酸第二鉛、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、ハイドロタルサイト化合物などを配合してもよい。また、本発明の主旨を逸脱しない範囲であれば、従来公知の加硫剤や加硫促進剤を1種又は2種配合してもよい。

【0011】このようにして得られた含フッ素エラストマー加硫組成物の加硫方法としては、例えば開放型練りロール又は密閉式練りロール(バンバリーミキサー、加圧式ニーダー等)で混練後、型に入れ加圧して一次加硫し、次いで二次加硫する方法が挙げられる。一般に、一次加硫の条件として温度120~200℃、時間1~180分、圧力20~150kg/cm<sup>2</sup>の範囲が、二次加硫の条件としては、温度120~250℃、時間0~48時間の範囲が採用される。また、他の加硫手段として、射出又は押出しなどの予備成形をした後に加硫する方法、あるいはメチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの1種又は2種以上を媒体とする溶液もしくは分散液を調整し、これで紙、繊維、フィルム、シート、板、チューブ、パイプ、タンク、大型容器その他の成形品の表面上を被覆し加硫する方法などを用いることもできる。

【0012】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明

5

するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、含フッ素エラストマー加硫組成物の物性は次に示す方法により求めた。

(1) 加硫物の硬さ [JIS-A]、100%引張応力、引張強さ、伸びはJIS-K6301に準じて測定した。

【0013】(2) 圧縮永久ひずみはJIS-B2401に規定された運動用OリングのP-24を使用し、200℃×70時間の条件でASTM-D1414に準じて測定した。

(3) 熱風加熱老化試験はJIS-K6301に準じて温度230℃×168時間の条件で測定した。

【0014】

【実施例1】フッ化ビニリデン単位/ヘキサフルオロプロペン単位/テトラフルオロエチレン単位から成り、架橋点となりうるヨウ素を含むフッ素含量が68重量%の「ミラフロンFR-6350」100重量部を開放型練りロールに巻付け、CANCARB社製「サーマックスN-990」20重量部と協和化学工業株式会社製「キョーワマグ30」3重量部を練り込む。次に、日本化成株式会社製トリアリルイソシアヌレート「TAIC」4重量部、日本油脂株式会社製有機過酸化物「パーヘキサ25B-40」3.75重量部を練り込んだ後、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部を練り込み、そのまま一夜放置して熟成させた。

【0015】その後、再練りを行ってから金型に入れ、温度160℃でプレス加硫を10分間行いシート及びOリングに成形した。次いで金型から取り出し、温度180℃の空気循環式炉内で4時間加熱して二次加硫を完結させ各種試験を行った。このようにして得られた加硫成形物の常態物性、圧縮永久ひずみ、熱風加熱老化試験を表1に示す。

【0016】

【実施例2】トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部を2.0重量部にする以外は実施例1と同様にして各種試験を行った。結果を表1に示す。

【0017】

6

【実施例3】トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部を3.0重量部にする以外は実施例1と同様にして各種試験を行った。結果を表1に示す。

【0018】

【実施例4】トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部を5.0重量部にする以外は実施例1と同様にして各種試験を行った。結果を表1に示す。

10 【0019】

【比較例1】トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部を使用しない以外は実施例1と同様にして各種試験を行った。結果を表1に示す。

【0020】

【実施例5】トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部のかわりに1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン2.0重量部にする以外は実施例1と同様にして各種試験を行った。結果を表2に示す。

【0021】

【実施例6】トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート1.0重量部のかわりにペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)2.0重量部にする以外は実施例1と同様にして各種試験を行った。結果を表2に示す。

30 【0022】本発明のフェノール系酸化防止剤をパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーに配合した実施例は、フェノール系酸化防止剤を使用しない比較例より、熱風加熱老化試験における物性変化が小さく、かつ高温における耐圧縮永久ひずみ性が大幅に改良されており、酸素による架橋点切断が起こり難くなっていることは明かである。

【0023】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
<u>常態物性</u>					
100%引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	37	39	41	41	45
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	237	238	223	218	240
伸び (%)	365	375	350	360	355
硬さ [JIS-A] (pts)	69	71	73	73	70
<u>熱風加熱老化試験</u>					
230℃×168時間					
100%引張応力変化率 (%)	-6	-3	-8	+3	-22
引張強さ変化率 (%)	-39	-35	-28	-23	-53
伸び変化率 (%)	+13	+13	+10	+11	+20
硬さ変化 [JIS-A] (pts)	+2	+1	0	-1	+3
<u>圧縮永久ひずみ</u>					
200℃×70時間 (%)	30	30	30	29	39

[0024]

[表2]

	実施例 5	実施例 6
<u>常態物性</u>		
100%引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	36	31
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	223	218
伸び (%)	415	450
硬さ [JIS-A] (pts)	72	72
<u>熱風加熱老化試験</u>		
230°C×168時間		
100%引張応力変化率 (%)	0	+13
引張強さ変化率 (%)	-29	-34
伸び変化率 (%)	+9	-5
硬さ変化 [JIS-A] (pts)	-1	+3
<u>圧縮永久ひずみ</u>		
200°C×70時間 (%)	31	32

【0025】

【発明の効果】本発明のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー加硫組成物は、従来公知のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー加硫組成物の欠点であった耐熱老化性と高温におけるシール特性が大幅に

改良されている。したがって、Oリング等のシール部品として使用すれば、長期間にわたってシール性を保持することが可能となるため、製品寿命が大幅に長くなり工業的価値は極めて高い。